

EP35401MD909son

**TRANSLATION OF**

**Prior art document FR 2 587 026**

## **Use of sinterable powders having a particular particle size distribution in the realization of filter elements in porous ceramic, and thus obtained ceramics**

The object of the present invention is the use of a mixture of powders having different particle size distributions for the realization of filter elements out of a porous ceramic, the preparation of these filter elements, and the thus obtained filter elements.

It is known that organic membranes deposited on a porous support are currently used as filter elements, in particular in the operations of ultra filtering and sterilization. It is known that such organic membranes have several drawbacks. In particular, they have a low mechanical resistance. Further, they are very sensitive to chemical or thermal treatments, which renders cleaning and sterilizing them difficult.

In the French patent application number 8 106 340 (publication number 2 502 508), it was suggested to realize filter structures constituted by a porous support made out of a sintered material with a relatively large particle size carrying a thinner filtering layer made out of a sintered material with a relatively thin particle size. The porous support is prepared by mixing a sinterable powder with a sintering agent constituted by a glass, but a porous support is then obtained, which has a relatively low chemical resistance due to the presence of a vitreous phase of the silicon at the particle joints.

It is known that it is possible to prepare ceramics, without sintering agents such as glasses, but baking must then be performed at very high temperatures.

The present invention, which was made at the laboratory for physical chemistry of materials (U.A. 407 – CNRS) of the National Superior School for Chemistry of Montpellier, has as its object the realization of filter elements out of porous ceramic by performing sintering at a relatively low temperature, in the absence of a sintering agent, thanks to the use of mixtures of powders having different particle sizes. It is thus possible to realize important energy savings and to use standard ovens.

The object of the present invention is, more precisely, the use, in the preparation of filter elements under the form of porous ceramics, of sinterable powders characterized by the fact that at least 10 % by mass of the particles constituting said powders have a particle size that is lower than 1 micrometer.

In particular, according to a first embodiment of the invention, in order to prepare a porous support for a filter element, start powders are used, which are constituted by a mixture of particles having a particle size that is lower than 1 micrometer and particles having a particle size that is larger than 5 micrometers, the proportion of particles having a particle size smaller than 1 micrometer being from 10 to 40 % by mass, and preferentially from 10 to 20 % by mass, compared to the total mass of the particles.

Preferentially, the ratio of the mean dimension of the particles having a particle size larger or equal to 5 micrometers to the mean dimension of the particles having a particle size smaller than 1 micrometer is at least equal to 8.

The particles having a particle size at least equal to 5 micrometers have, for example, dimensions that can range from 5 to 10 micrometers, and preferentially from 5 to 25 micrometers.

According to a second embodiment of the invention, in order to prepare a thin filtering layer deposited on a macroporous support, a sinterable powder is used, of which at least 95 % by mass of the particles have a particle size that is smaller than 1 micrometer and of which at least 50 % of the particles have a particle size that is smaller or equal to 0,5 micrometers.

The sinterable powders, which can be used to realize the filter elements according to the invention, are chosen among metallic carbides and nitrides and mixtures thereof.

Among the metallic carbides, silicon carbide is mentioned, as a way of example, as well as tungsten carbide. The nitrides are, for example, aluminum nitride or silicon nitride.

A further object of the invention is a process for the preparation of a filter element made out of a porous ceramic, characterized by the fact that sinterable powders of which 10 to 40 % of the particles have a particle size that is smaller than 1 micrometer are mixed with a binding agent and a liquid vehicle, in order to obtain a paste having a suitable plasticity and cohesion, by the fact that said paste is formed, and that it is baked until the desired porous structure is obtained.

In order to prepare the paste, known techniques are used, by mixing the powder with organic binders or plastifiers, which will be eliminated during baking, and potentially a liquid vehicle such as water, with the addition of a lubricator or not.

The proportion of binders or plastifiers in the paste is, for example, from 5 to 20 % by mass, and the proportion of liquid vehicle is from 15 to 35 %.

The forming operation of the paste (plates, tubes, multichannel tubes) is performed using the known methods.

The drying operation may be performed either in the free air or in a controlled humid atmosphere.

The baking temperature varies based on the start material. It is generally of the order of 1000 to 1300° C.

Thanks to the use of powders having different particle sizes, it is thus possible to perform the baking operation at relatively low temperatures despite the absence of a sintering agent such as a glass.

If it is desired to avoid amending the chemical composition of the start powder, in the case of oxidable powder, the baking operation is performed in an inert atmosphere.

For instance, in the case of silicon carbide, in an inert atmosphere, the small particles ensure the sintering, whereas, in an oxidable atmosphere, the silicon, which comes from the partial oxidation of the small particles, ensures the sintering between the particles having a large particle size, and further coats these large particles (this coating is visible in electron microscopy).

Furthermore, if it is desired, a superficial layer of a liquid suspension containing a sinterable powder of which at least 95 % by mass of the particles have a particle size that is smaller than 1 micrometer and of which at least 50 % in mass have a particle size that is smaller than 0.5 micrometers, is applied on said baked ceramic, and a second baking operation is performed so as to obtain a filter element constituted by a thin filtering layer deposited on a macroporous support.

The preparation and application of the slurry are performed according to the known manner; see for example the patent applications precedently mentioned. The baking temperature of the microporous filtering layer is of the same order as the baking temperature of the macroporous support.

Of course, it is possible to realize, between the support and the filtering layer, one or several intermediate layers.

A further object of the invention is a filter element made out of ceramic, characterized by the fact that it comprises a porous structure, which appears in scanning electron microscopy under the form of large particles having dimensions at least equal to 5 micrometers, said large particles being non-coated and having kept the form of appearance of the particles used for the preparation of the ceramic, and said large particles being linked with each other by discontinuous particle joints having the form of appearance of small particles having a dimension smaller than 1 micrometer, said small particles having a crystalline structure. Preferentially, the powder made out of particles having dimensions that are smaller than 1 micrometer, which is used in the preparation of the filter elements, has the same composition as the powder formed by particles having dimensions larger than 5 micrometers, and, in this case, the particle joints have the same composition as the large particles in the final product.

Generally, the dimensions of the large particles can go from 5 to 50 micrometers and, preferentially, from 5 to 25 micrometers.

Such filter elements are obtained according to the precedently described process, by performing, if necessary, the baking operation in an inert atmosphere.

The following examples illustrate the invention, without however limiting it. In these examples, the porosity and pore diameter measurements are performed using a mercury porosimeter.

#### EXAMPLE 1 - Macroporous support

a) One proceeds to mixing the following products (the quantities are given in weight percentage):

- CSi (0.5 µm)	:	10
- CSi (10 µm)	:	75
- Polivinyl alcohol	:	5
- Amigel	:	5

- Methocel : 5

Amigel is a trademark for a pre-gelatinized starch. This product is commercialized by the company of Corn Products (92140 CLARMART – France).

Methocel is a trademark for Methyl – Cellulose. This product is commercialized by the company Lambert – Rivière (13240 SEPTEMES – LES – VALLONS – FRANCE).

b) Working-up operation:

The added water represents 32 % of the mass of the products mentioned above; 20 % are added during the mixing operation and 12 % during the working-up operation.

c) Forming operation:

The obtained paste is extruded in order to give it the form of a tube having the following dimensions: length 15 cm, inner diameter 16 mm, outer diameter 21 mm.

d) Drying operation:

The paste is dried out in the air, at a temperature of 25°C.

e) Baking operation:

A calcination at 1100°C under a nitrogen atmosphere is performed.

Characteristics of the obtained product:

Diameter of the pores: 8 µm

Porous volume: 35 %

Form of appearance in scanning electron microscopy: see the enclosed Fig. 1 (amplification: 6800).

The analysis of the particle joints using the electron probe microanalysis shows that those are constituted of silicon carbide, like the majoritarian large particles. The porous supports, which are prepared in a similar manner but are calcined under an oxidizing atmosphere (in the air), have similar porosity characteristics. However, the form of appearance of the particles, in scanning electron microscopy, is different, as the enclosed Fig. 2 shows it (amplification:

1500). It can be seen that the large particles are coated, and the virtual absence of small grains can be noted. This coating comes from silicon being formed.

EXAMPLE 2 - Thin filtering layer on a macroporous support

A suspension is realized with the following elements: (in weight percentage)

Distilled H<sub>2</sub>O : 52.34

CSi 0.5 µm : 10

Polivinyl alcohol : 18.75

De-flocculator : 0.16

After dispersion and homogenization of the powders and the de-flocculator in the water, the polyvinyl alcohol is added.

The suspension is applied in the interior of the tube described in the example 1 by filling the tube with the suspension according to the principle of communicating vessels and then by emptying the tube in the same manner.

After the drying operation, a calcination at 1050°C (under nitrogen) is performed.

Characteristics of the layer:

Thickness = 10 to 12 µm

Pore diameter: 0.15 – 0.20 µm

Porous volume: 30 %

Water permeability: 1200 l / h / m<sup>2</sup> / bar

It is reminded that 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa.

The filtering layers prepared in a similar manner but being calcined under an oxidizing atmosphere have the same porosity characteristics as those calcined under an inert atmosphere. However, they have a chemical resistance that is lower due to the presence of SiO<sub>2</sub>.

In a similar manner to that described in the example 1, supports for filter elements were prepared with the mixtures of powders mentioned thereafter.

EXAMPLE 3 - Macroporous support: mixture of particles of CSi

12 % at 0.5 µm

88 % at 5 µm

Calcination at 1100°C (under nitrogen)

Characteristics of the support:

Tube of a length of 15 cm, inner diameter 16 mm, outer diameter 21 mm.

Pore diameter: 5 µm

Porous volume: 30 %

EXAMPLE 4 - Filtering layer on a macroporous support

It is operated in a similar manner to that described in the example 2 but using 6 % of CSi 0.5 µm.

Calcination at 1100°C (under nitrogen)

The filtering layer is deposited at the interior of the support of the example 3.

Characteristics:

Thickness of the layer: 5 µm

Pore diameter: 0.15 µm

Porous volume: 30 %

Water flow rate: 1.500 l / h / m<sup>2</sup> / bar

**CLAIMS**

1. Use, in the preparation of filter elements under the form of porous ceramics, of sinterable powders characterized by the fact that at least 10 % by mass of the particles constituting said powders have a particle size of less than 1 micrometer.
2. Use according to claim 1, characterized by the fact that, in order to prepare a porous support for a filter element, the start powders are constituted by a mixture of particles having a particle size of less than 1 micrometer and of particles having a particle size of greater than 5 micrometers, the proportion of particles having a particle size of less than 1 micrometer being from 10 to 40 % by mass relative to the total mass of the particles.
3. Use according to claim 2, characterized by the fact that said proportion is of 10 to 20 %.
4. Use according to any of claims 2 and 3, characterized by the fact that the ratio of the mean dimension of the particles having a particle size larger than 5 micrometers to the mean dimension of the particles having a particle size of less than 1 micrometer is at least equal to 8.
5. Use according to claim 1, characterized by the fact that, in order to prepare a thin filtering layer deposited on a macroporous support, a sinterable powder is used of which at least 95 % by mass of the particles have a particle size that is less than 1 micrometer and of which at least 50 % of the particles have a particle size that is less than or equal to 0.5 micrometers.
6. Use according to any of the preceding claims, characterized by the fact that said sinterable powders are chosen among metallic carbides and nitrides, and their mixtures.
7. Use according to claim 6, characterized by the fact that said powders are chosen among the silicon carbide, tungsten carbide, aluminum nitride or silicon nitride.
8. Use according to claim 6, characterized by the fact that said carbide is the silicon carbide.

9. Process for the preparation of a filter element in porous ceramic, characterized by the fact that sinterable powders, of which at least 10 % of the particles have a particle size that is less than 1 nmicrometer are mixed with a binding agent and a liquid vehicle, in order to obtain a paste, that said paste is formed and that it is baked until the desired porous structure is obtained.
10. Process according to claim 9, characterized by the fact that a layer of a liquid suspension containing a sinterable powder of which at least 95 % by mass of the particles have a particle size of less than 1 micrometer and of which at least 50 % by mass have a particle size of less than 0.5 micrometers is further applied on said baked ceramic, and that a second baking operation is performed to obtain a filter element constituted by a thin filtering layer deposited on a macroporous support.
11. Process according to any of claims 9 and 10, characterized by the fact that said particles are chosen among metallic carbides and nitrides.
12. Process according to claim 11, characterized by the fact that said particles are particles of silicon carbide.
13. Filter element made out of ceramic characterized by the fact that it comprises a porous structure, which appears in scanning electron microscopy under the form of large particles having dimensions at least equal to 5 micrometers, said large particles being non-coated and having kept the form of appearance of particles used for the preparation of the ceramic, and said large particles being linked by discontinuous particle joints having the form of appearance of small particles having a dimension of less than 1 micrometer, said small particles having a crystalline structure.
14. Filter element according to claim 13, characterized by the fact said small particles have the same composition as the large particles.

**ABSTRACT**

Use, in the preparation of filter elements under the form of porous ceramics, of sinterable powders, characterized by the fact that at least 10 % by mass of the particles constituting said powders have a particle size of less than 1 micrometer; and thus obtained filter elements, comprising a porous structure, which appears in scanning electron microscopy under the form of large particles having dimensions at least equal to 5 micrometers, said large particles being non-coated and having kept the form of appearance of the particles used for the preparation of the ceramic, and said large particles being linked by discontinuous particle joints having the form of appearance of small particles having a dimension of less than 1 micrometer, said small particles having a crystalline structure.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

**2 587 026**

(21) N° d'enregistrement national :

**85 13379**

(51) Int Cl<sup>e</sup> : C 04 B 38/00, 35/64; B 01 D 39/20.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 9 septembre 1985.

(71) Demandeur(s) : *Etablissement public dit : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS). — FR.*

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Louis Cot, Christian Gilbert Guizard, André Larbot et Francis Gugliermotte.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 13 mars 1987.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) : Michel Nony.

(54) Utilisation de poudres frittées de granulométrie particulière dans la réalisation d'éléments de filtration en céramique poreuse, et céramiques ainsi obtenues.

(57) Utilisation dans la préparation d'éléments de filtration sous la forme de céramiques poreuses, de poudres frittées caractérisées par le fait qu'au moins 10 % en masse des particules constituant lesdites poudres ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre; et éléments de filtration obtenus, comprenant une structure poreuse qui apparaît en microscopie électronique à balayage sous la forme de gros grains ayant des dimensions au moins égales à 5 micromètres, lesdits gros grains étant non enrobés et ayant conservé l'aspect des particules utilisées pour la préparation de la céramique, et lesdits gros grains étant reliés par des joints de grains discontinus ayant l'aspect de petits grains de dimension inférieure à 1 micromètre, lesdits petits grains ayant une structure cristalline.



FR 2 587 026 - A1

La présente invention a pour objet l'utilisation de mélange de poudres de granulométries différentes pour la réalisation d'éléments de filtration en céramique poreuse, la préparation de ces éléments de filtration, et les éléments de filtration ainsi obtenus.

5 On sait que l'on utilise actuellement comme éléments filtrants, notamment dans les opérations d'ultrafiltration et de stérilisation, des membranes organiques déposées sur des supports poreux. Il est connu que de telles membranes organiques présentent plusieurs inconvénients. En particulier elles ont une faible résistance mécanique. En outre, elles sont très sensibles  
10 aux traitements chimiques ou thermiques, ce qui rend difficile leur nettoyage et leur stérilisation.

Dans la demande de brevet français n° 8106340 (numéro de publication 2502508) on a proposé de réaliser des structures de filtration constituées par un support poreux en matériau fritté à grains relativement gros portant une  
15 couche filtrante plus mince en un matériau fritté à grains relativement fins. Le support poreux est préparé par mélange d'une poudre frittale avec un agent de frittage constitué par un verre, mais on obtient alors un support poreux ayant une résistance chimique relativement faible en raison de la présence d'une phase vitreuse de silice aux joints de grains.

20 On sait qu'il est possible de préparer des céramiques, sans agents de frittage tels que des verres, mais alors la cuisson doit être effectuée à des températures très élevées.

La présente invention, qui a été faite au Laboratoire de physico-chimie des Matériaux (U.A. 407 - CNRS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, a pour objet la réalisation d'éléments de filtration en céramique poreuse en effectuant un frittage à température relativement basse, en l'absence d'un agent de frittage, grâce à l'emploi de mélanges de poudres de granulométries différentes. On peut ainsi réaliser des économies d'énergie importantes et utiliser des fours de modèle courant.

30 La présente invention a plus précisément pour objet l'utilisation, dans la préparation d'éléments de filtration sous la forme de céramiques poreuses, de poudres frittables caractérisées par le fait qu'au moins 10 % en masse des particules constituant lesdites poudres ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre.

35 En particulier, dans un premier mode de réalisation de l'invention, pour préparer un support poreux pour élément de filtration, on utilise des poudres de départ qui sont constituées par un mélange de particules ayant une granulométrie inférieure à 1 micromètre et de particules ayant une granulométrie supérieure à 5 micromètres, la proportion des particules de

granulométrie inférieure à 1 micromètre étant de 10 à 40 % en masse, et de préférence de 10 à 20 % en masse, par rapport à la masse totale des particules.

5 De préférence, le rapport de la dimension moyenne des particules de granulométrie supérieure ou égale à 5 micromètres à la dimension moyenne des particules de granulométrie inférieure à 1 micromètre est au moins égal à 8.

10 Les particules de granulométrie au moins égale à 5 micromètres ont par exemple des dimensions pouvant aller de 50 10 micromètres, et de préférence de 5 à 25 micromètres.

10 Dans un second mode de réalisation de l'invention on utilise, pour préparer une couche filtrante mince déposée sur un support macroporeux, une poudre frittante dont au moins 95 % en masse des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre et dont au moins 50 % des particules ont une granulométrie inférieure ou égale à 0,5 micromètre.

15 Les poudres frittante utilisables pour réaliser les éléments de filtration de l'invention sont choisies parmi des carbures et nitrures métalliques et leurs mélanges.

20 Parmi les carbures métalliques, on citera par exemple le carbure de silicium et le carbure de tungstène. Les nitrures sont par exemple le nitride d'aluminium ou le nitride de silicium.

25 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un élément de filtration en céramique poreuse, caractérisé par le fait que l'on mélange des poudres frittantes dont 10 à 40 % des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre, avec un agent liant et un véhicule liquide, de façon à obtenir une pâte de plasticité et de cohésion appropriées, que l'on met en forme ladite pâte, et qu'on la cuit jusqu'à obtention de la structure poreuse désirée.

30 Pour préparer la pâte, on opère selon les techniques connues, en mélangeant la poudre avec des liants ou plastifiants organiques qui seront éliminés lors de la cuisson, et éventuellement un véhicule liquide tel que de l'eau additionnée ou non d'un lubrifiant.

35 La proportion de liants ou plastifiants dans la pâte est par exemple de 5 à 20 % en masse, et la proportion de véhicule liquide de 15 à 35 %.

35 La mise en forme de la pâte (plaques, tubes, tubes multicanaux) est effectuée selon les méthodes connues.

Le séchage peut être effectué soit à l'air libre, soit en atmosphère humide contrôlée.

La température de cuisson varie avec le matériau de départ. Elle est généralement de l'ordre de 1000 à 1300°C.

Grâce à l'utilisation de poudres de granulométries différentes, il est donc possible d'effectuer la cuisson à des températures relativement basses malgré l'absence d'un agent de frittage tel qu'un verre.

Si l'on souhaite éviter de modifier la composition chimique de la poudre de départ, dans le cas d'une poudre oxydable, on effectue la cuisson en atmosphère inerte.

Par exemple, dans le cas du carbure de silicium, en atmosphère inerte, ce sont les petits grains qui assurent le frittage, alors qu'en atmosphère oxydante, c'est la silice issue de l'oxydation partielle des petits grains qui assure le frittage entre les grains de grosse granulométrie, et qui enrobe en outre ces gros grains (cet enrobage est visible en microscopie électronique).

En outre, si désiré, on applique sur ladite céramique cuite une couche superficielle d'une suspension liquide contenant une poudre frittante dont au moins 95 % en masse des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre et dont au moins 50 % en masse ont une granulométrie inférieure à 0,5 micromètre, et l'on procède à une seconde cuisson pour obtenir un élément de filtration constitué par une couche mince filtrante déposée sur un support macroporeux.

La préparation et l'application de la barbotine sont effectuées de façon connue ; voir par exemple les demandes de brevets citées précédemment. La température de cuisson de la couche filtrante microporeuse est du même ordre de grandeur que la température de cuisson du support macroporeux.

Bien entendu, il est possible de réaliser, entre le support et la couche filtrante, une ou plusieurs couches intermédiaires.

L'invention a également pour objet un élément de filtration en céramique, caractérisé par le fait qu'il comprend une structure poreuse qui apparaît en microscopie électronique à balayage sous la forme de gros grains ayant des dimensions au moins égales à 5 micromètres, lesdits gros grains étant non enrobés et ayant conservé l'aspect des particules utilisées pour la préparation de la céramique, et lesdits gros grains étant reliés par des joints de grains discontinus ayant l'aspect de petits grains de dimension inférieure à 1 micromètre, lesdits petits grains ayant une structure cristalline. De préférence, la poudre composée de particules de dimensions inférieures à 1 micromètre, utilisée dans la préparation de l'élément de filtration, a la même composition que la poudre formée de particules ayant des dimensions supérieures à 5 micromètres, et dans ce cas, les joints de grains ont la même composition que les gros grains dans le produit final.

Généralement, les dimensions des gros grains peuvent aller de 5 à 50 micromètres, et de préférence de 5 à 25 micromètres.

De tels éléments de filtration sont obtenus selon le procédé décrit précédemment, en effectuant, si nécessaire, la cuisson en atmosphère inerte.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, les mesures de porosité et de diamètre des pores sont effectuées au porosimètre à mercure.

5 **EXEMPLE 1 - Support macroporeux**

a) On procède au mélange des produits suivants (les quantités sont données en pourcentage pondéral) :

- CSi (0,5µm)	:	10
- CSi (10 µm)	:	75
- Alcool polyvinyle	:	5
- Amigel	:	5
- Méthocel	:	5

10 Amigel est une marque commerciale pour un amidon prégélatinisé. Ce produit est commercialisé par la Société des Produits du Maïs (92140 CLARMART-FRANCE)

15 Méthocel est une marque commerciale pour la méthyl cellulose. Ce produit est commercialisé par la Société Lambert-Rivière (13240 SEPTEMES-LES-VALLONS -FRANCE).

20 b) Malaxage :

L'eau ajoutée représente 32 % de la masse des produits cités ci-dessus ; 20 % sont ajoutés lors du mélange et 12 % lors du malaxage.

c) Mise en forme :

25 La pâte obtenue est extrudée de façon à lui donner la forme d'un tube ayant les dimensions suivantes : longueur 15 cm, diamètre intérieur 16 mm, diamètre extérieur 21 mm.

d) Séchage :

30 On sèche la pâte à l'air, à une température de 25°C.

c) Cuisson :

On procède à une calcination à 1100°C sous azote.

Caractéristiques du produit obtenu :

35 diamètre des pores : 8 µm

volume poreux : 35 %

Aspect en microscopie électronique à balayage : voir la figure 1 annexée (grossissement : 6800)

L'analyse des joints de grains à la sonde de Castaing montre que ceux-ci sont constituées de carbure de silicium, tout comme les gros grains majoritaires.

Les supports poreux préparés de façon analogue mais calcinés sous atmosphère oxydante (à l'air) présentent des caractéristiques de porosité analogues. Toutefois, l'aspect des grains, en microscopie électronique à balayage, est différent, comme le montre la figure 2 annexée (grossissement : 1500). On voit que les gros grains sont enrobés, et on note la quasi-absence de petits grains. Cet enrobage provient de la formation de silice.

#### EXEMPLE 2 - Couche mince filtrante sur support macroporeux.

On réalise une suspension avec les éléments suivants : (en % pondéral)

H<sub>2</sub>O distillée : 52,34

CSi 0,5 µm : 10

alcool polyvinyle : 18,75

défloculant : 0,16

Après dispersion et homogénéisation des poudres et du défloculant dans l'eau, on ajoute l'alcool polyvinyle.

On applique la suspension à l'intérieur du tube décrit dans l'exemple 1, en emplissant le tube à l'aide de la suspension, selon le principe des vases communicants, puis en vidant le tube de la même façon.

Après séchage, on procède à une calcination à 1050°C (sous azote).

#### Caractéristiques de la couche :

épaisseur = 10 à 12 µm

#### Diamètre des pores :

0,15 - 0,20 µm

Volume poreux : 30 %

Perméabilité à l'eau : 1200 l/h/m<sup>2</sup>/bar

On rappelle que 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa

Les couches filtrantes préparées de façon analogue mais calcinées sous atmosphère oxydante ont les mêmes caractéristiques de porosité que celles calcinées sous atmosphère inerte. Néanmoins, elle présentent une résistance chimique affaiblie du fait de la présence de SiO<sub>2</sub>.

De façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, on a préparé des supports d'éléments de filtration avec les mélanges de poudres mentionnés ci-après.

#### EXEMPLE 3

##### Support macroporeux : mélange de CSi

12 % à 0,5 µm

88 % à 5 µm

**Calcination à 1100°C (sous azote)****Caractéristiques du support :**

Tube de longueur de 15 cm, diamètre intérieur 16 mm, diamètre extérieur 21 mm.

5           Diamètre des pores :       5 µm  
Volume poreux      :       30 %

**EXEMPLE 4****Couche filtrante sur support macroporeux**

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 2, mais en  
10         utilisant 6 % de CSi 0,5 µm

**Calcination à 1100°C (sous azote)**

La couche filtrante est déposée à l'intérieur du support de l'exem-  
ple 3.

**Caractéristiques :**

15         Epaisseur de la couche :   5     µm  
Diamètre des pores   :   0,15 µm  
Volume poreux       : 30 %  
Débit à l'eau : 1.500 l/h/m<sup>2</sup>/bar

REVENDICATIONS

1. Utilisation dans la préparation d'éléments de filtration sous la forme de céramiques poreuses, de poudres frittables caractérisées par le fait qu'au moins 10 % en masse des particules constituant lesdites poudres ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre.

5        2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que, pour préparer un support poreux pour élément de filtration, les poudres de départ sont constituées par un mélange de particules ayant une granulométrie inférieure à 1 micromètre et de particules ayant une granulométrie supérieure à 5 micromètres, la proportion des particules de granulométrie inférieure à 1 micromètre étant de 10 à 40 % en masse par rapport à la masse totale des particules.

10        3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que ladite proportion est de 10 à 20 %.

15        4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisée par le fait que le rapport de la dimension moyenne des particules de granulométrie supérieure à 5 micromètres à la dimension moyenne des particules de granulométrie inférieure à 1 micromètre est au moins égal à 8.

20        5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans le but de préparer une couche filtrante mince déposée sur un support macroporeux, on utilise une poudre frittante dont au moins 95 % en masse des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre, et dont au moins 50 % des particules ont une granulométrie inférieure ou égale à 0,5 micromètre.

25        6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdites poudres frittantes sont choisies parmi des carbures et des nitrures métalliques, et leurs mélanges.

30        7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que lesdites poudres sont choisies parmi le carbure de silicium, le carbure de tungstène, le nitrure d'aluminium ou le nitrure de silicium.

35        8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit carbure est le carbure de silicium.

9. Procédé de préparation d'un élément de filtration en céramique poreuse, caractérisé par le fait que l'on mélange les poudres frittantes dont au moins 10 % des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre, avec un agent liant et un véhicule liquide, de façon à obtenir une pâte, que l'on met en forme ladite pâte, et qu'on la cuite jusqu'à obtention de la structure poreuse désirée.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisée par le fait qu'en outre, on applique sur ladite céramique cuite une couche d'une suspension liquide contenant une poudre frittale dont au moins 95 % en masse des particules ont une granulométrie inférieure à 1 micromètre et dont au moins 50 % en masse ont une granulométrie inférieure à 0,5 micromètre, et que l'on procède à une seconde cuisson pour obtenir un élément de filtration constitué par une couche mince filtrante déposée sur un support macroporeux.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10 caractérisé par le fait que lesdites particules sont choisies parmi des carbures et  
10 des nitrures métalliques.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que lesdites particules sont des particules de carbure de silicium.

13. Elément de filtration en céramique, caractérisé par le fait qu'il comprend une structure poreuse qui apparaît en microscopie électronique à balayage sous la forme de gros grains ayant des dimensions au moins égales à 5 micromètres, lesdits gros grains étant non enrobés et ayant conservé l'aspect des particules utilisées pour la préparation de la céramique, et lesdits gros grains étant reliés par des joints de grains discontinus ayant l'aspect de petits grains de dimension inférieure à 1 micromètre, lesdits petits grains ayant une structure cristalline.

20 14. Elément de filtration selon la revendication 13, caractérisé par le fait que lesdits petits grains ont la même composition que les gros grains.

2587026

Figure 1



Figure 2

